

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000215897  
PUBLICATION DATE : 04-08-00

APPLICATION DATE : 25-01-00  
APPLICATION NUMBER : 2000015478

APPLICANT : SAMSUNG SDI CO LTD;

INVENTOR : KIN KUWAN SHOKU;

INT.CL. : H01M 4/66 H01M 4/02 H01M 10/40

TITLE : LITHIUM SECONDARY BATTERY

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high capacity lithium secondary battery using a negative electrode base material having excellent mechanical material properties while being a thin film.

SOLUTION: This lithium secondary battery contains a positive electrode formed by painting lithium metal oxide on a positive electrode base material, a negative electrode formed by painting a carbon material or SnO<sub>2</sub> on a negative electrode base material, a separator existing between the positive electrode and the negative electrode and electrolyte impregnated in the positive electrode, the negative electrode and the separator. The negative electrode base material is Cu-based alloy foil having a thickness of not more than 20  $\mu$ m to be added with at least one substance selected from a group of nickel, titanium, magnesium, tin, zinc, boron, chromium, manganese, silicon, cobalt, iron, vanadium, aluminum, zirconium, niobium, phosphor, bismuth, lead, silver and misch metal in this lithium secondary battery.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-215897

(P2000-215897A)

(43) 公開日 平成12年8月4日 (2000.8.4)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I          | テマコード* (参考) |
|---------------------------|------|--------------|-------------|
| H 0 1 M 4/66              |      | H 0 1 M 4/66 | A           |
| 4/02                      |      | 4/02         | D           |
| 10/40                     |      | 10/40        | Z           |

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 3 頁)

|              |                            |          |  |
|--------------|----------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号    | 特願2000-15478 (P2000-15478) | (71) 出願人 | 590002817<br>三星エスディアイ株式会社<br>大韓民国京畿道水原市八達区▲しん▼洞<br>575番地 |
| (22) 出願日     | 平成12年1月25日 (2000.1.25)     | (72) 発明者 | 禹 壺 基<br>大韓民国忠清南道天安市聖城洞山24-1                             |
| (31) 優先権主張番号 | 1 9 9 9 - 2 2 5 7          | (72) 発明者 | 李 相 ウォン<br>大韓民国忠清南道天安市聖城洞山24-1                           |
| (32) 優先日     | 平成11年1月25日 (1999.1.25)     | (72) 発明者 | 朴 ジュン 浚<br>大韓民国忠清南道天安市聖城洞山24-1                           |
| (33) 優先権主張国  | 韓国 (K R)                   | (74) 代理人 | 100083806<br>弁理士 三好 秀和 (外1名)                             |
| (31) 優先権主張番号 | 1 9 9 9 - 5 1 1 4 8        |          |  |
| (32) 優先日     | 平成11年11月17日 (1999.11.17)   |          |  |
| (33) 優先権主張国  | 韓国 (K R)                   |          |  |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 機械的物性が優れていると共に薄膜である負極基材を使用する高容量のリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 前記課題を達成するために、本発明は、正極基材にリチウム金属酸化物が塗布された正極、負極基材に炭素物質又は  $\text{SnO}_2$  が塗布された負極、前記正極と負極との間に存在するセパレータ、前記正極、負極及びセパレータに含沈された電解液を含むリチウム二次電池であって、前記負極基材はニッケル、チタン、マグネシウム、錫、亜鉛、ホウ素、クロム、マンガン、シリコン、コバルト、鉄、バナジウム、アルミニウム、ジルコニウム、ニオブウム、リン、ビスマス、鉛、銀及びミッシュメタル (misch metal) からなるグループから選択される少なくとも1つの物質が添加された厚さ  $20 \mu\text{m}$  以下の銅ベース合金フォイル (Cu-based alloy foil) であるリチウム二次電池を提供する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極基材にリチウム金属酸化物が塗布された正極と、負極基材に炭素物質又は $\text{SnO}_2$ が塗布された負極と、前記正極と負極との間に存在するセパレータと、前記正極、負極及びセパレータに含沈された電解液とを含むリチウム二次電池であって、

前記負極基材は、ニッケル、チタン、マグネシウム、錫、亜鉛、ホウ素、クロム、マンガン、シリコン、コバルト、鉄、バナジウム、アルミニウム、ジルコニウム、ニオブウム、リン、ビスマス、鉛、銀及びミッシュメタル (misch metal) からなるグループから選択される少なくとも1つの物質が添加された厚さ $20\mu\text{m}$ 以下の銅ベース合金フォイル (Cu-based alloy foil) であるリチウム二次電池。

【請求項2】 ニッケルは銅の0.8～4重量%使用され、チタンは銅の0.2～4重量%使用され、マグネシウムは銅の0.05～0.6重量%使用され、錫は銅の0.1～2.0重量%使用され、亜鉛は銅の0.0005～0.5重量%使用され、ホウ素は銅の0.0005～5.0重量%使用され、クロムは銅の0.0005～0.5重量%使用され、マンガンは銅の0.1～1.0重量%使用され、シリコンは銅の0.1～0.5重量%使用され、鉄又はコバルトは銅の0.01～2.0重量%使用され、バナジウムは銅の0.0005～0.5重量%使用され、アルミニウムは銅の0.005～0.5重量%使用され、ジルコニウムは銅の0.0005～0.5重量%使用され、ニオブウムは銅の0.0005～0.5重量%使用され、リンは銅の0.02～0.16重量%使用され、ビスマスは0.0005～0.5重量%使用され、鉛は銅の0.0005～0.5重量%使用され、銀は銅の0.0005～0.5重量%使用される請求項1に記載のリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウム二次電池に係り、より詳しくは、機械的物性が優れていると共に薄膜である負極基材を使用する高容量のリチウム二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来のリチウム電池用負極基材としては99.8%以上の純度を有する銅フォイルが使用されてきた。これは引張強度が弱いので、充電時に負極の膨脹(約10%)によってフォイルに引張応力がかかり、限界引張応力の超過時にフォイルが破れる問題点を有している。

【0003】電池の高容量化のためには銅フォイルの厚さをより薄くして一定の体積の電池により多くの量の活物質を含ませなければならないが、従来の負極基材である銅フォイルは引張強度が弱いため薄膜化が困難であるので電池の高容量化を実現することが難しい。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記問題点を解決するためのものであって、その目的は、引張強度が優れていると共に薄膜である負極基材を使用する高容量リチウム二次電池を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】前記本発明の目的を達成するために、本発明は、正極基材にリチウム金属酸化物が塗布された正極、負極基材に炭素物質又は $\text{SnO}_2$ が塗布された負極、前記正極と負極との間に存在するセパレータ、前記正極、負極及びセパレータに含沈された電解液を含むリチウム二次電池であって、前記負極基材はニッケル、チタン、マグネシウム、錫、亜鉛、ホウ素、クロム、マンガン、シリコン、コバルト、鉄、バナジウム、アルミニウム、ジルコニウム、ニオブウム、リン、ビスマス、鉛、銀及びミッシュメタル (misch metal) からなるグループから選択される少なくとも1つの物質が添加された厚さ $20\mu\text{m}$ 以下の銅ベース合金フォイル (Cu-based alloy foil) であるリチウム二次電池を提供する。

## 【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明をより詳しく説明する。本発明はリチウム二次電池用負極基材として引張強度が優れていると共に薄膜である銅ベース合金フォイル (Cu-based alloy foil) を使用することによって高容量のリチウム二次電池を提供する。

【0007】前記銅ベース合金フォイル (Cu-based alloy foil) はニッケル、チタン、マグネシウム、錫、亜鉛、ホウ素、クロム、マンガン、シリコン、コバルト、鉄、バナジウム、アルミニウム、ジルコニウム、ニオブウム、リン、ビスマス、鉛、銀及びミッシュメタル (misch metal) からなるグループから選択される少なくとも1つの物質を含む。本発明の銅ベース合金フォイルに含有される添加物の量はニッケルは銅の0.8～4重量%、チタンは銅の0.2～4重量%、マグネシウムは銅の0.05～0.6重量%、錫は銅の0.1～2.0重量%、亜鉛は銅の0.0005～0.5重量%、ホウ素は銅の0.0005～5.0重量%、クロムは銅の0.0005～0.5重量%である。またマンガンは銅の0.1～1.0重量%、シリコンは銅の0.1～0.5重量%、鉄又はコバルトは銅の0.01～2.0重量%、バナジウムは銅の0.0005～0.5重量%、アルミニウムは銅の0.005～0.5重量%、ジルコニウムは銅の0.0005～0.5重量%、ニオブウムは銅の0.0005～0.5重量%、リンは銅の0.02～0.16重量%、ビスマスは0.0005～0.5重量%、鉛は銅の0.0005～0.5重量%、銀は銅の0.0005～0.5重量%である。添加物が前記範囲を外れる場合には好ましい引張強度を有することが難しい。

【0008】前記銅ベース合金フォイルを製造するための方法としては合金製造に一般的に使用される電気メッキ法又はコールドローリング法 (cold-rolling) を使用することができる。

【0009】前記正極は  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  などのリチウム金属酸化物をバインダであるポリフッ化ビニリデンと共に N-メチルピロリドンに溶解して正極活物質スラリーを製造した後、これを正極基材であるアルミニウムフォイルに塗布、乾燥することによって製造できる。

【0010】前記負極はリチウムイオンのインターカレーション、デインターカレーションが可能な活物質、例えば結晶質炭素、非晶質炭素などの炭素材と  $\text{SnO}_2$  などとをバインダであるポリフッ化ビニリデンと共に N-メチルピロリドンに溶解して負極活物質スラリーを製造した後、これを本発明による負極基材に塗布、乾燥することによって製造できる。前記負極基材は厚さが  $20\mu\text{m}$  以下であるのが好ましく、厚さを  $15\mu\text{m}$  程度にしても引張強度などの機械的物性には問題が発生しない。

【0011】前記セパレータはポリエチレン、ポリプロ

ピレン材質の多孔性フィルムを使用することができる。

【0012】前記電解液は  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiBF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$  などのリチウム塩を有機溶媒に約 1 M 濃度をなすように溶解して使用する。前記有機溶媒としてはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネートなどのような環形カーボネートとジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどのような線形カーボネートとが主に使用され、これらの混合物が使用されることも可能である。

【0013】次に本発明の理解を助けるための好ましい実施例を提示する。しかし、下記の実施例は本発明をより容易に理解するために提供されるものにすぎず、本発明が下記の実施例に限定されるのではない。

【0014】実施例 1～4 及び比較例 1～2。

表 1 の組成を有するフォイル形態の負極基材を製造し、製造した負極基材の引張強度を測定して表 1 に示した。比較例 1 は電解銅箔を使用し、比較例 2 は圧延銅箔を使用した。

【表 1】

|       | 組成   | 引張強度                   |
|-------|--|------------------------|
| 実施例 1 | Ni: 1.8 重量%, Ti: 1.1 重量%, Cu: 残部                             | 560N/<br>$\text{mm}^2$ |
| 実施例 2 | Ni: 2.0 重量%, Ti: 0.9 重量%, Mg: 0.13 重量%, Cu: 残部               | 620N/<br>$\text{mm}^2$ |
| 実施例 3 | Ni: 2.0 重量%, Ti: 1.1 重量%, Mg: 0.29 重量%, Mn: 0.52 重量%, Cu: 残部 | 620N/<br>$\text{mm}^2$ |
| 実施例 4 | Ni: 1.5 重量%, Ti: 0.9 重量%, Mg: 0.26 重量%, Zn: 0.20 重量%, Cu: 残部 | 630N/<br>$\text{mm}^2$ |
| 比較例 1 | Cu: 99.9 重量%以上   | 420N/<br>$\text{mm}^2$ |
| 比較例 2 | Cu: 99.9 重量%以上   | 340N/<br>$\text{mm}^2$ |

【0015】表 1 に示されているように、実施例 1～4 による負極基材が比較例 1～2 による負極基材に比べてはるかに優れた引張強度を有することがわかり、特に、ニッケル 1.5 重量%、チタン 0.9 重量%、マグネシウム 0.26 重量%、亜鉛 0.20 重量%が添加された銅ベース合金フォイルが最も優れた引張強度を有した。

【0016】

【発明の効果】以上のように、本発明はニッケル、チタンなどの元素を銅に添加することによって機械的強度、熱伝導度の向上した負極基材を提供する。この負極基材は機械的強度が優れているため大面積製造が可能であるので生産性を向上させる。更に、本発明は負極基材の薄膜化を達成して高容量の電池を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 魯 永 培

大韓民国忠清南道天安市聖城洞山24-1

(72)発明者 金 クワン 植

大韓民国忠清南道天安市聖城洞山24-1